

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 8 月 11 日 (11.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/073302 A1

(51) 国際特許分類: **C08J 9/28** // C08L 27:16

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001117

(22) 国際出願日: 2005 年 1 月 27 日 (27.01.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-023283 2004 年 1 月 30 日 (30.01.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 Osaka (JP). 国立大学法人京都工芸繊維大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KYOTO INSTITUTE

OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒6068585 京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町 1 番地 Kyoto (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田原 伸治 (TAHARA, Nobuharu) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 富 康博 (TOMI, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 松山 秀人 (MATSUYAMA, Hideto) [JP/JP]; 〒6060025 京都府京都市左京区岩倉中町 3 0 5-3 Kyoto (JP).

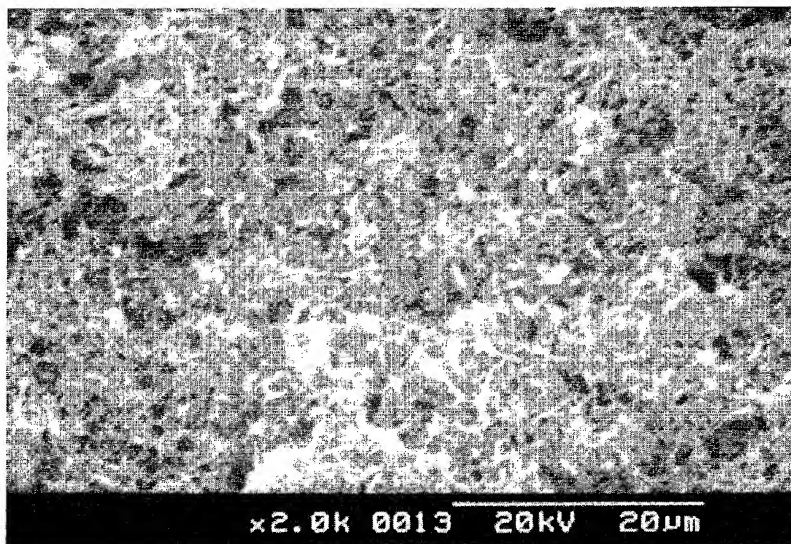
(74) 代理人: 鈴木 崇生, 外 (SUZUKI, Takao et al.); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 7 丁目 1-2 0 第 1 スエヒロビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

[続葉有]

(54) Title: POROUS FILM AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称: 多孔質膜およびその製造方法



(57) Abstract: A method for preparing a porous film wherein a porous film of a poly(vinylidene fluoride) based resin is prepared by dissolving the poly(vinylidene fluoride) based resin in a poor solvent through heating, to form a liquid raw material for a film, and then cooling the liquid raw material, to bring about a phase separation, characterized in that an organized clay being organized by a hydrophilic compound is dispersed in the above liquid raw material for a film in an amount of 1 to 25 parts by weight relative to 100 parts by weight of the poly(vinylidene fluoride) based resin; and a porous film prepared by the method. The above method allows the preparation of a porous film of a poly(vinylidene fluoride) based resin which has a microstructure providing a satisfactory mechanical strength and permeation performance capabilities and is improved in hydrophilic property, without the precise control of temperature before the above cooling.

[続葉有]

WO 2005/073302 A1



BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 冷却前の温度制御を厳密に行わなくても、十分な機械的強度や透過性能が得られる微細構造を有し、しかも親水性が改善されたポリフッ化ビニリデン系樹脂の多孔質膜を得ることができる製造方法、並びにその方法で得られる多孔質膜を提供する。ポリフッ化ビニリデン系樹脂を貧溶媒に加熱溶解させた製膜原液を、冷却により相分離させてポリフッ化ビニリデン系樹脂の多孔質膜を得る多孔質膜の製造方法において、前記製膜原液には、ポリフッ化ビニリデン系樹脂100重量部に対して、親水性化合物で有機化された有機化クレイ1~25重量部が分散していることを特徴とする。

明 細 書

多孔質膜およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、いわゆる熱誘起相分離法(TIPS法)によって製造されるポリフッ化ビニリデン系樹脂の多孔質膜およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 膜分離は、物質の分離、精製、濃縮、分画などの多くの目的で、重要な単位操作として位置付けられており、従来の凝集、沈殿、砂ろ過といった固液分離の操作を、膜ろ過という単一の操作で置き換えることができる。現在、限外ろ過膜(UF)や精密ろ過膜(MF)は、河川や湖水の浄水などに用いられ、水事情問題を抱える中国や中東地域を中心にその需要、市場は増加傾向にある。

[0003] しかし、現在分離膜が抱えている問題点として、長期にわたり運転を行うためのUF膜又はMF膜の逆圧洗浄(逆洗)や薬剤洗浄(薬洗)に対する耐久性がある。このため、最近、耐薬品性に優れ、高い物理的強度を持つPVDF(ポリフッ化ビニリデン)多孔質膜が注目されている。

[0004] PVDF多孔質膜の製造方法としては、ジメチルアセトアミド等の極性溶剤にPVDFと各種添加剤等を混合溶解して原料溶液を調製し、水などの凝固作用のある液中に押し出しする、いわゆる湿式製膜法(非溶媒誘起相分離法)が一般的に行われている。しかし、湿式製膜法では多孔質膜の機械的強度の点で問題があった。

[0005] そこで、相分離現象を熱によって引き起こす熱誘起相分離法(TIPS法)が試みられているが、ポリフッ化ビニリデンは、結晶性が高く、相分離過程において相分離と共に結晶化が起き、粗大な球状結晶が部分的に繋がった構造となり、逆に湿式製膜に比較し強度が低くなってしまうという現象が発生していた。そこで、球状結晶の粗大化を抑制するために、ポリフッ化ビニリデンと希釈剤との混練り温度を均一な混合温度より僅かに低く設定された特定の温度範囲から冷却する事で、球状結晶の粗大化を抑制し、機械強度の優れた網目構造の多孔質膜を得る方法が提案されている(例えば、特許文献1参照)。

[0006] しかしながら、この方法では球状結晶の発生を抑制し、網目構造を形成するためにあえて低温で熔融・混練りしているため、熔融粘度が高くなり、押し出し機によっては粘度を下げるためにポリマー濃度を下げる必要が生じたり、多孔質膜構造の形態が熔融温度に対し敏感に影響されるため、温度管理精度が高度に要求される。

[0007] 一方、PVDFのような疎水性ポリマーは、親水性が低いため、これを分離膜として用いた場合、原水中に含まれる微細な粒子、タンパク質などの固形物質が膜面に付着しやすく、かつ付着した汚れが取れにくいという問題があった。このためPVDF多孔質膜を親水化する方法も提案されており、PVDF多孔質膜を溶剤で湿潤化した後、ポリビニルピロリドンと重合開始剤とを含む溶液に接触させて加熱し、ポリビニルピロリドンを架橋させる方法が知られている（例えば、特許文献2参照）。しかし、このような親水性物質の架橋や重合を伴う方法では、工程が複雑化し、コスト的に不利となるなどの問題もある。

特許文献1:特開平11-319522号公報

特許文献2:特開平11-302438号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] そこで、本発明の目的は、冷却前の温度制御を厳密に行わなくても、十分な機械的強度や透過性能が得られる微細構造を有し、しかも親水性が改善されたポリフッ化ビニリデン系樹脂の多孔質膜を得ることができる製造方法、並びにその方法で得られる多孔質膜を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記目的を達成すべく、ポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる多孔質膜の親水化処理と微細構造の制御について鋭意研究したところ、熱誘起相分離法で製膜する際の製膜原液に有機化クレイを分散させることで、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] 即ち、本発明の多孔質膜の製造方法は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を貧溶媒に加熱溶解させた製膜原液を、冷却により相分離させてポリフッ化ビニリデン系樹脂の多孔質膜を得る多孔質膜の製造方法において、前記製膜原液には、ポリフッ化ビニリ

デン系樹脂100重量部に対して、親水性化合物で有機化された有機化クレイ1〜25重量部が分散していることを特徴とする。

[0011] 熱誘起相分離法における多孔質膜の構造の制御は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の場合、不定型な樹脂相が網目状に繋がった構造にするためには、WO99/47593号公報に記載のように、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の熔融温度を厳密にコントロールする必要があった。通常この温度は完全均一熔融温度より少し低いところに設定され、冷却に伴う結晶成長過程において、結晶が必要以上に粗大化しないように、特定の範囲の低い温度で熔融することで樹脂相が三次元に繋がった微細構造が形成される現象が起きていると考えられる。本発明では、溶解した製膜原液中に均一に有機化クレイを分散させることで、任意な熔融温度からの冷却により、不定形な樹脂相が三次元的に連続しつつその間に不定形な空隙を有する微細構造の形成が可能となった。この微細構造によると、連続する空隙と連続する樹脂相によって、十分な機械的強度や透過性能が得られ、しかも親水性化合物で有機化された有機化クレイを用いることで、親水性が改善されたポリフッ化ビニリデン系樹脂の多孔質膜を得ることができる。

[0012] 前記製膜原液の冷却前の温度が、170℃以上でポリフッ化ビニリデン系樹脂の熱分解温度未満であることが好ましい。この温度範囲であると、ポリフッ化ビニリデン系樹脂が均一相として溶解し易く、樹脂相又は樹脂濃厚相が多孔質膜の微細構造の制御に影響を与えにくくなり、有機化クレイによる微細構造の制御をより高精度に行うことができるようになる。

[0013] 一方、本発明の多孔質膜は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂100重量部に対して親水性化合物で有機化された有機化クレイ1〜25重量部が分散してなる多孔質膜であって、不定形な樹脂相が三次元的に連続しつつその間に不定形な空隙を有する微細構造が熱誘起相分離法によって形成されていることを特徴とする。

[0014] ポリフッ化ビニリデン系樹脂に有機化クレイをナノ分散させるべく、湿式製膜法（非溶媒誘起相分離法）で多孔質膜を製膜すると、球形に近い空隙が三次元的に連続するスポンジ構造、又は指状のマクロボイドを有するフィンガーボイド構造などの微細構造が形成され、さらに膜表面付近と膜内部とで孔径が著しく異なったりする。このた

め、引張強度などの機械的強度が不十分になり易い。これに対して、本発明では、熱誘起相分離法で製膜した多孔質膜の特徴である上記微細構造を有することにより、十分な機械的強度や透過性能を得ることができ、しかも親水性化合物で有機化された有機化クレイを分散してなるこめ、親水性が改善された多孔質膜となる。

- [0015] また、前記有機化クレイが無機層状珪酸塩をアルキレンオキシド化合物で有機化したものであることが好ましい。このような有機化クレイは、熱誘起相分離法で製膜する際に、結晶化の際の核として適度な分散性や粒度を有するため、不定形な樹脂相が三次元的に連続しつつその間に不定形な空隙を有する微細構造が、より確実に得られるようになる。

図面の簡単な説明

- [0016] [図1]実施例1で得られた多孔質膜の断面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真
[図2]比較例1で得られた多孔質膜の断面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真
[図3]比較例2で得られた多孔質膜の断面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真
[図4]比較例4で得られた多孔質膜の断面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真
発明を実施するための最良の形態

- [0017] 以下、本発明の実施の形態について説明する。まず、本発明における有機化クレイの分散機構について述べる。

- [0018] 複合材料中に補強分子を分散させる際、仮に分子のサイズ(ナノメートルオーダー)で分散させ、界面相互作用を増大させることができれば、材料の力学的特性の著しい向上あるいは予期せぬ新しい性質が現れることが期待される。現在までに報告されているポリマー系ナノコンポジットの特徴としては、比重は元のポリマーとほとんど変わらないが、機械的と熱的性質が向上し、また、難燃性、ガスバリア性、透明性などの機能的性質も発現することが知られており、しかも材料は既存の物質のみで比較的容易に製造できるという利点がある。

- [0019] 本発明らは、上記課題を解決する為この技術を利用し、無機層状珪酸塩を親水性アルキレンオキシドで修飾することにより有機化クレイを作成し、これを前述の高い機能性を持つ疎水性ポリマーにナノレベルで分散させることにより、材料の様々な特性を保持したまま、多孔質膜の親水性を向上できることを見出した。

[0020] 一般的に、超微粒子を単純な攪拌混練によってマトリックス中に分散させようとしても、界面エネルギー増大に伴う粒子間相互作用により、粒子は凝集し、ナノ分散は困難である。超微粒子を凝集させずに複合材料を得る代表的な方法として

- 1) 層間挿入法(インターカレーション法)
- 2) In-Situ法
- 3) 超微粒子直接分散法

等が挙げられ、この中で最も主流に用いられているのが層間挿入法である。モンモリロナイトなどのスメクタイト族粘土鉱物は層状の化合物であり、層が負の電荷を帯び、これを補うために層間に陽イオンが存在している。この陽イオンを第4級アンモニウム塩などのオニウム塩で置換すれば無機層状化合物を有機変性させることができる。

[0021] 層間挿入法にはこの有機化クレイとモノマーとを混合し、ポリマーの重合とクレイの層剥離およびそのポリマー中への分散を同時に進行させる方法(モノマー挿入後重合法)と、有機化クレイとポリマーとを熔融状態または共通の溶媒中で混合してクレイの層剥離とポリマーへの分散を起こさせる方法(ポリマー挿入法)とがある。前者の方法は、世界ではじめて実用化されたナイロン-クレイハイブリッド(NCH)の製造法として知られている。後者の方法はより簡便であるが、一般的にクレイが完全に層剥離したナノコンポジットを得ることは難しいとされている。しかし近年、豊田中央研究所のフッ素系ポリマーナノコンポジット(特開2000-204214号公報)や積水化学の熱可塑性複合材料(特開2001-26724号公報)などポリマー系ナノコンポジットを得られたという報告例がある。

[0022] 本発明者らは、最も簡単な手法として、樹脂を貧溶媒に加熱溶解させた製膜原液を冷却により相分離させる熱誘起相分離法において、その製膜原液中に有機化クレイを分散することで、ナノコンポジット化した親水化多孔質膜を得ることができた。

[0023] 即ち、本発明の製造方法は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を貧溶媒に加熱溶解させた製膜原液を、冷却により相分離させてポリフッ化ビニリデン系樹脂の多孔質膜を得る多孔質膜の製造方法において、前記製膜原液に親水性化合物で有機化された有機化クレイを分散させるものである。

[0024] 用いられる有機化クレイは、市販品を使用したり、イオン交換法などで得ることがで

きる。具体的には、例えば、Na-モンモリロナイトなどのクレイを温水に攪拌・分散させる一方で、親水性基を有するアミン化合物を塩酸などと反応させて得られた親水性化合物(オニウムイオン等)の溶液を、先の分散液中に加えることで、親水性化合物で有機化された有機化クレイを得ることができる。

[0025] クレイ(粘土鉱物)とは、層状構造を持つ珪酸塩鉱物等であり、多数のシート(あるものは珪酸で構成された四面体シート、あるものはAlやMgなどを含む八面体シートである。)が積層された層状構造を有する物質である。このシートによる層状構造やシートを構成する元素の種類等は個々のクレイによって様々である。

[0026] 有機化されるクレイの具体例としては、例えば、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、バイデライト、ステブンスサイト、ノントロナイトなどのスメクタイト系粘土鉱物、バーミキュライト、ハロイサイト、又は膨潤性マイカなどが挙げられる。これらは、天然のものでも、合成されたものでもよい。中でも、無機層状珪酸塩が好ましい。

[0027] 上記のクレイの有機化には親水性化合物を使用することができる。親水性化合物としては、クレイとイオン結合(イオン交換)するものが好ましく、親水性基を有するアンモニウムイオンやホスホニウムイオンなどの有機オニウムイオンが好ましい。親水性基としては、オキシメチレン基、オキシエチレン基、オキシプロピレン基などのオキシアルキレン基、などが好ましい。具体的には、有機オニウムイオンとして、例えば、ヘキシルアンモニウムイオン、オクチルアンモニウムイオン、等を用いることができる。

[0028] 有機化クレイの粒子の大きさとしては、SEMやTEMで測定する平均粒径として、0.01〜0.3 μm が好ましく、0.03〜0.1 μm がより好ましい。有機化クレイが0.01 μm より小さいと、結晶核としてのクレイの脱落が生じる可能性があり、0.3 μm より大きいと、結晶核としてのクレイが均一に分散せず、孔をふさぐ可能性がある。

[0029] また、ポリフッ化ビニリデン系樹脂としては、ポリフッ化ビニリデンの他、フッ化ビニリデンを共重合成分として含む共重合体や、ポリフッ化ビニリデンを混合成分として含むブレンド体が挙げられる。その他の成分としては、例えばフッ化ビニル、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレンなどの含フッ素モノマーやその重合体成分、その他、エチレン、プロピレンなどのビニル系モノマーやその重合体成分が挙げられる。ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量は、製膜性や得られる多孔質膜の強度など

の観点から10万〜200万が好ましい。

[0030] 有機化クレイは、ポリフッ化ビニリデン系樹脂100重量部に対して、1〜25重量部使用されるが、好ましくは5〜20重量部である。1重量部未満では、親水化処理の効果が不十分となると共に、結晶核としての量が不十分となり球晶構造になる傾向があり、25重量部を越えると粘度の上昇が大きく製膜性に不利となると共に、結晶核としての量が多くなりすぎて網目構造が密となり透過流束（フラックス）が低下する傾向がある。

[0031] また、親水性化合物で有機化された有機化クレイは、下記に示す希釈剤に対する分散性が24時間静置しても沈殿が生じず良好であることが好ましく、本発明を達成する為には親水基と分散性を両立した有機化クレイを選択するのが好ましい。

[0032] 本発明では、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を貧溶媒に加熱溶解させた製膜原液に有機化クレイを分散させるが、貧溶媒に有機化クレイを分散させた後に、樹脂を加熱溶解させる方法が、分散性を高める上で有効である。有機化クレイを分散させる方法としては、超音波分散、振動分散などが好ましい。樹脂の加熱溶解には、各種の混練装置が使用できる。。

[0033] 用いられる貧溶媒は、冷却によりポリフッ化ビニリデン系樹脂の析出やゲル化が可能なものであればよい。具体的には、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル等のフタル酸エステル類の他、安息香酸エステル類、セバシン酸エステル類、アジピン酸エステル類、トリメリト酸エステル類、リン酸エステル類及びケトン類の1種以上が挙げられる。また、この単一溶媒または混合溶媒にアセトン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等の良溶媒あるいは水等の非溶媒を混合して、多孔質膜形成可能な溶媒になる程度に溶解性を調節した混合溶媒も使用可能である。

[0034] 製膜原液中の樹脂濃度は、通常10〜50重量%が好ましい。50重量%を越えるときは、製膜原液の粘度が高すぎ製膜が困難になり、また多孔質膜の多孔度が低くなる傾向がある。一方、10重量%より少ないと、得られる多孔質膜の機械的強度が乏しくなる傾向がある。

- [0035] また、熔融混練りの際の加熱温度は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂が貧溶媒との混合状態で熔融する温度以上で、さらにポリフッ化ビニリデン系樹脂が熱分解する温度以下であればよい。好ましくは、製膜原液の冷却前の温度が、170℃以上でポリフッ化ビニリデン系樹脂の熱分解温度未満である。
- [0036] 本発明では、製膜原液に対して、必要に応じ、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、アンチブロッキング剤などの各種添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。
- [0037] 本発明では、このような製膜原液を冷却により相分離させてポリフッ化ビニリデン系樹脂の多孔質膜を得る。具体的には、例えば混練後の製膜原液は、任意の溶解温度(又は熔融温度)から水などの冷却液中に投入されたり、冷却ロールなどで冷却されることにより、相分離して多孔構造が形成される。冷却液等の温度は冷却速度の設定により決定されるが、冷却温度は-5〜60℃が好ましく、0〜40℃がより好ましい。
- [0038] 冷却液としては、水などの非溶媒の他、フタル酸エステル類、安息香酸エステル類、セバシン酸エステル類、アジピン酸エステル類、トリメリト酸エステル類、リン酸エステル類、ケトン類などの貧溶媒や、貧溶媒と非溶媒との混合液を使用することも可能である。冷却液として、貧溶媒や非溶媒との混合液を用いることにより、得られる多孔質膜の表面構造を内部構造に近づけることができる。
- [0039] その後、貧溶媒をアルコール類やアセトンなどによって洗浄し、貧溶媒を除去するのが好ましい。その後、必要に応じて多孔質膜を乾燥させる。乾燥方法には、加熱乾燥、熱風による乾燥、加熱ロールに接触させる等の方法が挙げられる。
- [0040] 上記の際、延伸を行うことなしに貧溶媒を除去してもよいが、貧溶媒を除去する前に延伸を行ってもよく、また貧溶媒を除去した後に延伸を行ってもよい。延伸は、通常のテンター法、ロール法、圧延法等、もしくはこれらの方法の組合せによって所定の倍率で行う。延伸は一軸延伸または二軸延伸のどちらでもよく、二軸延伸の場合、縦横同時延伸または逐次延伸のどちらでもよい。延伸温度は、50℃以下が好ましく、25℃以下がより好ましい。
- [0041] 更に、多孔質膜に対して、寸法の安定性などの目的で熱処理を施すことができる。熱処理温度は50℃以上、フッ化ビニリデン系樹脂の融点温度-20℃以下の任意の

温度に設定できる。また、必要に応じて、アルカリ処理、プラズマ照射、電子線照射、 γ 線照射、コロナ処理、界面活性剤含浸、表面グラフト、コーティング等で親水化処理することができる。更に、必要に応じて電子線照射や γ 線照射等により架橋することもできる。

[0042] 本発明の多孔質膜は、以上のような製造方法によって好適に得られるものであり、ポリフッ化ビニリデン系樹脂100重量部に対して親水性化合物で有機化された有機化クレイ1〜25重量部が分散してなる多孔質膜であって、不定形な樹脂相が三次元的に連続しつつその間に不定形な空隙を有する微細構造が熱誘起相分離法によって形成されていることを特徴とする。

[0043] 本発明の多孔質膜は、走査型電子顕微鏡(SEM)観察により測定される平均孔径が0.1〜8 μ m、特に0.2〜3 μ mであることが好ましい。また、かさ密度から求められる空孔率が50〜90%、特に60〜80%であることが好ましい。

[0044] 本発明の多孔質膜は、食品工業におけるアルコール飲料や果汁飲料等の除菌、除濁、除蛋白質、半導体製造工業における超純水の製造、医薬品工業における無菌水の製造、各種工業排水、ビル等の建築物排水、下水の除濁、河川水、かん水、海水の逆浸透法による脱塩の前処理などに用いることができ、機械的強度に優れる精密ろ過または限外ろ過用の多孔質分離膜を提供できる。また、電池用セパレーター、電解コンデンサー用隔膜、固体電解質電池用電解質保持体等の各種用途に用いることも可能である。

実施例

[0045] 以下、本発明の構成と効果を具体的に示す実施例等について説明する。なお、実施例等における評価項目は下記のようにして測定を行った。

[0046] (接触角)

一般的に用いられる方法にて、多孔質膜に5 μ Lの水滴を静かに滴下し、滴下後30秒後の多孔質膜と水滴との接触角度を測定した。

[0047] (透過水量)

中空糸多孔質膜の内面側より純水を加圧(0.1MPa)して通水し、外面側へ透過してくる一定時間当たりの水の量を計量した。

[0048] (引張強度・伸び)

島津製作所製オートグラフを用いて、引張強度100mm／分の条件にて延伸し、破断した時の強度と伸びを測定した。

[0049] (構造観察)

多孔質膜の断面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真より測定した。

[0050] (平均孔径および空孔率)

平均孔径は走査型電子顕微鏡(SEM)観察により測定し、空孔率はかさ密度から計算した。

[0051] (実施例1)

無機層状珪酸塩をアルキレンオキシド化合物で有機化した有機化クレイ(コープケミカル社製SPN)6重量部を、64重量部のフタル酸ジエチルに添加し、超音波を付与しながら攪拌翼により3000rpmの速度で室温で4時間攪拌して分散させた。次いで、ポリフッ化ビニリデン(ソルベイ社製、SOLEF6020)を30重量部加え、180℃15分、50rpmで混練りした。混練り後、一旦室温まで冷却し製膜原液とした。次に、準備された製膜原液を180℃に加熱して均一に再溶解させ、厚さ200 μ mの平膜状に加圧プレスし、5℃の水浴に投入して冷却し、多孔質膜とした。この多孔質膜の平均孔径は0.1 μ m、空孔率は64%であった。

[0052] (実施例2)

製膜原液の配合比を、有機化クレイ2重量部、フタル酸ジエチルを58重量部、ポリフッ化ビニリデン40重量部としたこと以外は実施例1と同様な操作にて多孔質膜を得た。この多孔質膜の平均孔径は0.1 μ m、空孔率は65%であった。

[0053] (比較例1)

製膜原液の配合比を、フタル酸ジエチル70重量部、ポリフッ化ビニリデン30重量部にしたこと以外は実施例1と同様な操作にて多孔質膜を得た。この多孔質膜の空孔率は68%であった。

[0054] (比較例2)

有機化クレイを、非親水性クレイ(コープケミカル社製SAN)に変えたこと以外は実施例1と同様な配合、操作によって多孔質膜を得た。この多孔質膜の平均孔径は0.

1 μm 、空孔率は63%であった。

[0055] (実施例3)

無機層状珪酸塩をアルキレンオキシド化合物で有機化した有機化クレイ(コープケミカル社製SPN)1.5重量部、フタル酸ジエチル68.5重量部、ポリフッ化ビニリデン30重量部を実施例1の方法で混練りし製膜原液を得た。この製膜原液を再度、180℃に加温し、芯液に180℃のフタル酸ジエチルを用いて、二重環口金より5℃に調温された冷却水槽へ0.2m/分で押し出し、外径1.0mm、内径0.7mmの中空状多孔質膜を得た。口金から冷却水槽までの高さは2cmとした。この多孔質膜の平均孔径は0.1 μm 、空孔率は65%であった。

[0056] (比較例3)

製膜原液の配合比を、フタル酸ジエチル70重量部、ポリフッ化ビニリデン30重量部とした事以外は実施例3と同様な操作にて中空状多孔質膜を得た。この多孔質膜の空孔率は68%であった。

[0057] (比較例4)

有機化クレイ(コープケミカル社製、SEN-c3000s)5 wt%、ジメチルアセトアミド68.5wt%に添加し、超音波を付与しながら攪拌機により3000rpmの速度で室温にて4時間攪拌した。次いで、これにポリフッ化ビニリデン(呉羽化学工業社製 KFW-1100)14wt%とポリビニルピロリドン10wt%および水2.5wt%を添加した後、超音波を付与しながら攪拌機にて300rpmの速度で温度80℃で3時間溶解し、均一な製膜溶液を得た。これをガラス板上にアプリケーターにてキャストし、それを非溶媒である45℃の温水に浸漬し相分離と脱溶媒を行い乾燥した。得られた多孔質膜は厚み50 μm 、平均孔径2 μm 、空孔率68%であった。また、引張強度は20.5kgf/cm²、伸び220%であった。

[0058] 以上の多孔質膜を用いて前記評価を行った結果を表1及び表2に示す。また、実施例1、比較例1、比較例2、および比較例4で得られた多孔質膜の断面の電子顕微鏡写真を、図1～図4に示す。

[0059] [表1]

	接触角	微細構造
実施例 1	85°	不定形
実施例 2	100°	不定形
比較例 1	120°	3 μm以上の球晶
比較例 2	118°	不定形

[0060] [表2]

	透過水量	引張強度	伸び	接触角
	$L/m^2 \cdot h \cdot kg f/cm^2$	$kg f/cm^2$	%	°
実施例 3	450	50	160	95
比較例 3	480	23	110	113

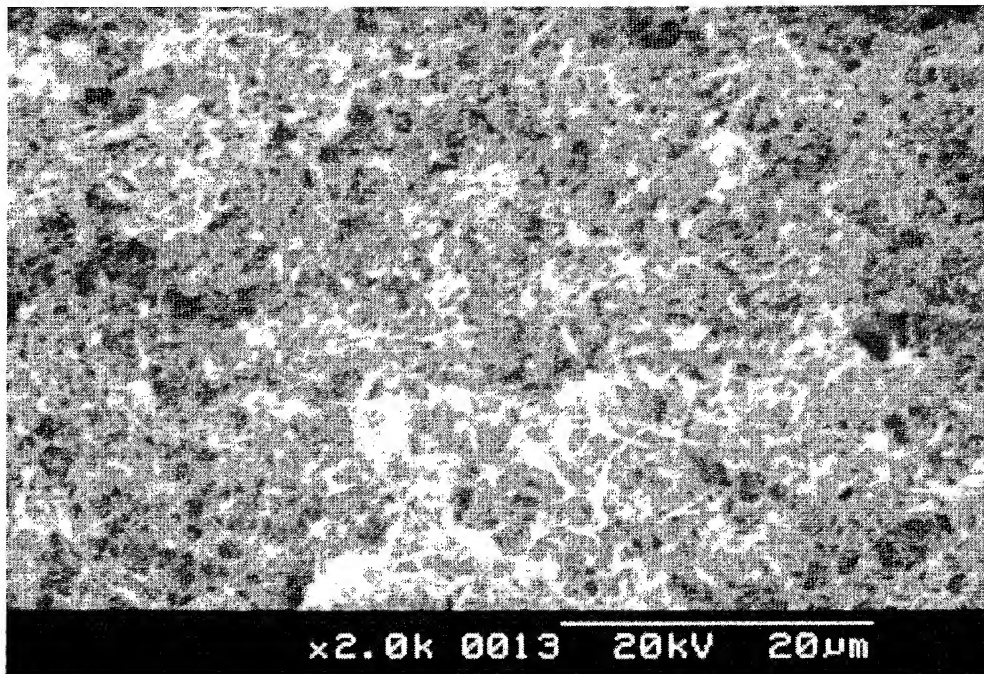
[0061] 表1の結果より、親水性で分散性の良好な有機化クレイを用いると、親水性が向上すると共に、不定形な樹脂相が三次元的に連続しつつその間に不定形な空隙を有する微細構造が得られることがわかる(図1参照)。一方、クレイを使用しない場合(比較例1)では、親水性の向上はなく、構造も球晶構造であった(図2参照)。また、分散性が良好であっても親水性でないクレイを用いる場合(比較例2)では、親水性の向上が図れないことが分かる。

[0062] 表2の結果より親水性化合物で有機化された有機化クレイを使用することで、機械的特性と親水性の向上が図れた。また、膜形状は異なるものの、非溶媒誘起相分離法で得られた比較例4の多孔質膜では、実施例3と比較して機械的特性が劣っていた。

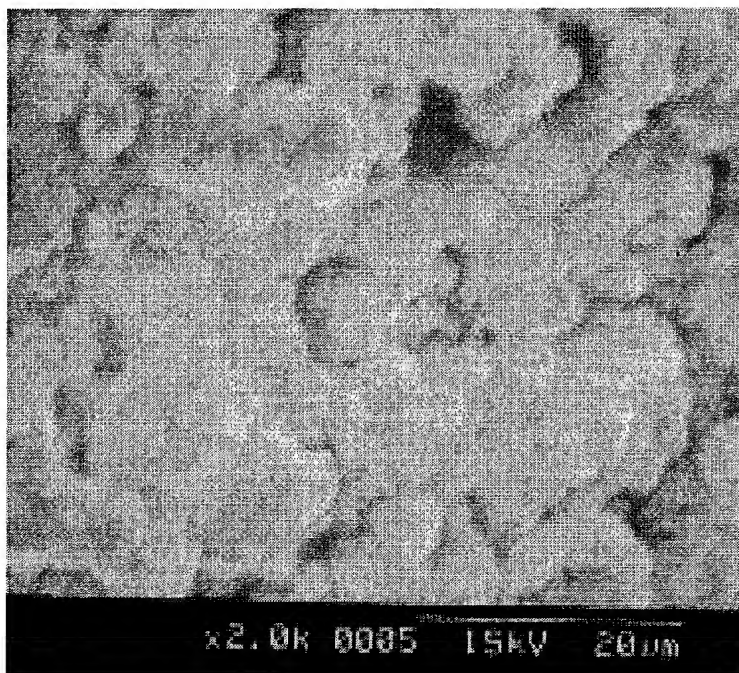
請求の範囲

- [1] ポリフッ化ビニリデン系樹脂を貧溶媒に加熱溶解させた製膜原液を、冷却により相分離させてポリフッ化ビニリデン系樹脂の多孔質膜を得る多孔質膜の製造方法において、
- 前記製膜原液には、ポリフッ化ビニリデン系樹脂100重量部に対して、親水性化合物で有機化された有機化クレイ1〜25重量部が分散していることを特徴とする多孔質膜の製造方法。
- [2] 前記製膜原液の冷却前の温度が、170℃以上でポリフッ化ビニリデン系樹脂の熱分解温度未満である請求項1記載の多孔質膜の製造方法。
- [3] ポリフッ化ビニリデン系樹脂100重量部に対して親水性化合物で有機化された有機化クレイ1〜25重量部が分散してなる多孔質膜であって、不定形な樹脂相が三次元的に連続しつつその間に不定形な空隙を有する微細構造が熱誘起相分離法によって形成されている多孔質膜。
- [4] 前記有機化クレイが無機層状珪酸塩をアルキレンオキシド化合物で有機化したものである請求項3に記載の多孔質膜。

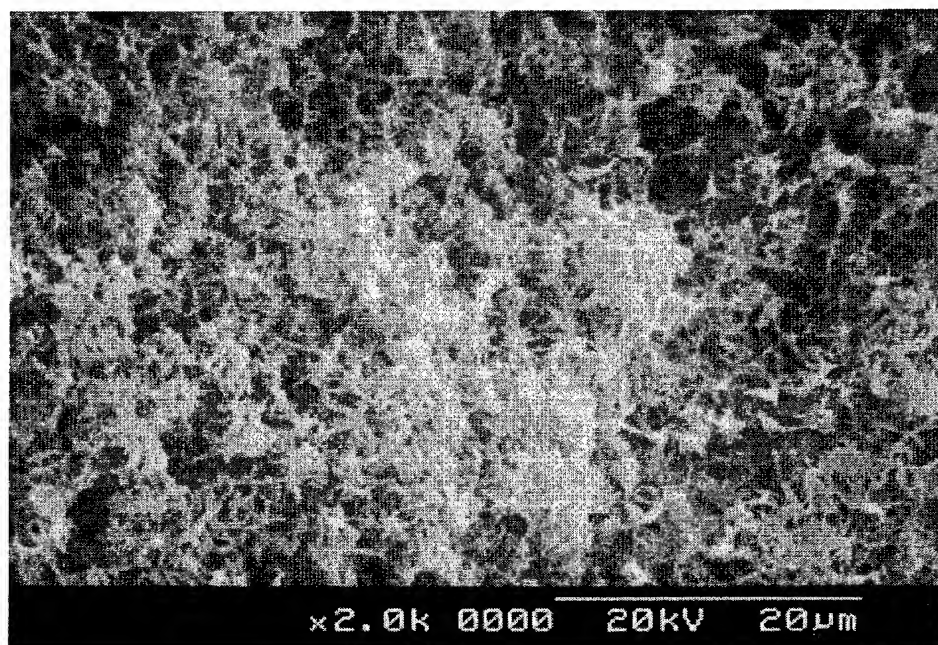
[1]



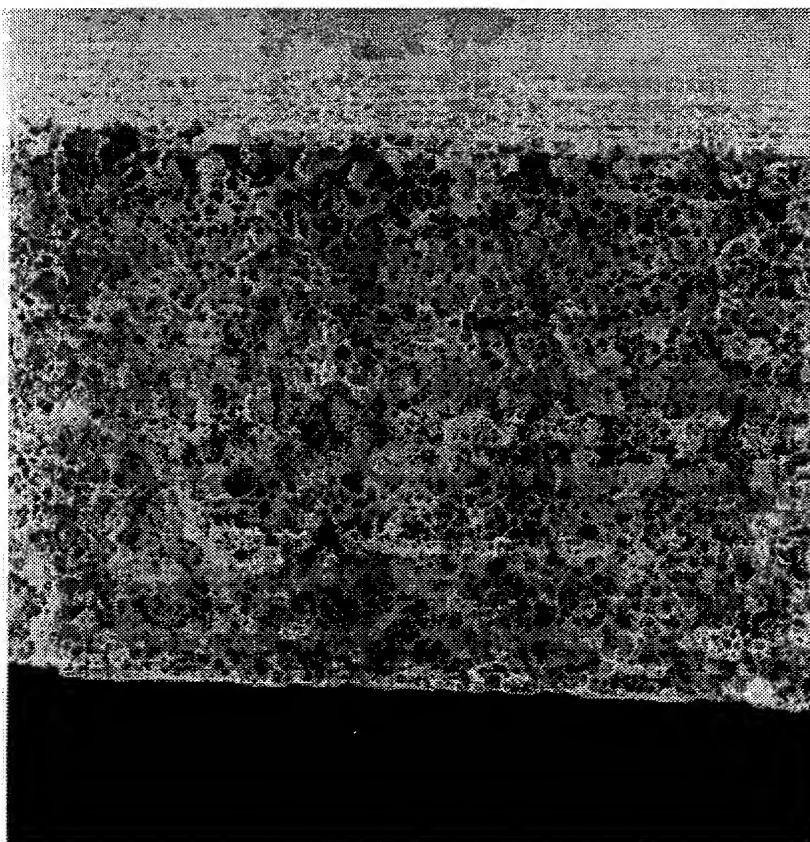
[2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001117

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C08J9/28//C08L27:16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08J9/28, B01D71/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-9012 A (Asahi Kasei Corp.), 15 January, 2004 (15.01.04), Claims; Par. Nos. [0008] to [0012], [0017] to [0019] (Family: none)	1-4
P, X	JP 2004-352824 A (Nitto Denko Corp.), 16 December, 2004 (16.12.04), Claims; Par. Nos. [0020] to [0029] (Family: none)	1-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 April, 2005 (07.04.05)

Date of mailing of the international search report
26 April, 2005 (26.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08J 9/28 // C08L 27:16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08J 9/28, B01D 71/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2004-9012 A (旭化成株式会社) 2004.01.15, 特許請求の範囲, 【0008】～【0012】, 【0017】～【0019】 (ファミリーなし)	1-4
PX	J P 2004-352824 A (日東電工株式会社) 2004.12.16, 特許請求の範囲, 【0020】～【0029】 (ファミリーなし)	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理文は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.04.2005

国際調査報告の発送日

26.4.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

内田 靖恵

4 J

9553

電話番号 03-3581-1101 内線 3457